

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 25 835 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 25 835.6
㉑ Anmeldetag: 21. 7. 94
㉒ Offenlegungstag: 25. 1. 96

㉓ Int. Cl.⁶:
C 10 L 1/22
C 10 L 1/18
C 07 C 205/02
C 07 C 205/03
C 07 C 201/06
C 08 F 10/00
C 08 F 8/30
C 10 M 149/02
C 10 M 133/32
// C10L 1/06,10/04,
C07C 11/00,C08F
10/10,C10M 133/06,
C10N 30:04,B01F
17/00,17/16,17/52

DE 44 25 835 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Kropp, Rudolf, 67117 Limburgerhof, DE; Hickmann,
Eckhard, Dr., 67125 Dannstadt-Schauernheim, DE;
Ebel, Klaus, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE; Günther,
Wolfgang, Dr., 67582 Mettenheim, DE; Rath, Hans
Peter, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Schwahn, Harald,
Dr., 69168 Wiesloch, DE

- ㉖ Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polyolefinen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff als Additive für Kraftstoffe
- ㉗ Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C₂- bis C₆-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff als Additive für Kraftstoffe, insbesondere für Kraftstoffe für Ottomotoren.

DE 44 25 835 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 95 508 064/257

9/35

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C₂- bis C₆-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff als Additive für Kraftstoffe.

Weiterhin betrifft die Erfindung diese Umsetzungsprodukte enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren.

Vergaser und Einlaßsystem von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren, werden durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

Die Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgase größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978).

Je nach Wirkungsweise, aber auch nach dem bevorzugten Wirkort solcher Detergents-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen derartiger Hilfsmittel.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die Additive der zweiten Generation beides bewirken können ("keep-clean-" und "clean-up-Effekt") und zwar aufgrund ihrer hervorragenden Thermostabilität, insbesondere auch an Zonen höherer Temperaturen, nämlich an den Einlaßventilen.

Das molekulare Bauprinzip von Kraftstoff-Detergentien kann verallgemeinernd angegeben werden als Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder lipophilen Resten.

Vertreter der zweiten Additiv-Generation sind oft Produkte auf der Basis von Polyisobutenen im unpolaren Molekülteil. Hier wieder sind Additive vom Polyisobutylamin-Typ besonders hervorzuheben.

In der US-A 3 576 742 (1) werden Umsetzungsprodukte aus verzweigten langkettigen aliphatischen Olefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen oder Copolymeren aus Ethylen und Isobutylen, und Stickoxiden als Detergentien für Schmierstoffe beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Kraftstoffadditive, vor allem für Kraftstoffe für Ottomotoren, mit verbesserter Wirkung bereitzustellen. Dabei sollte insbesondere ausgehend von einem Polyolefin in einer einfachen, möglichst einstufigen Reaktion ein Polyolefin-Derivat hergestellt werden, das als Kraftstoffadditiv verwendet werden kann und das gut kontrollierbar und reproduzierbar herzustellen ist.

Demgemäß wurde die Verwendung der eingangs definierten Umsetzungsprodukte als Kraftstoffadditive gefunden.

Es war überraschend, daß die Umsetzung der Polymerisate von C₂- bis C₆-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen ein Produkt ergibt, das hervorragende Eigenschaften als Kraftstoffadditiv besitzt, obwohl das Produkt keine basische N-Gruppe enthält. Ein Vorteil gegenüber dem bisherigen zweistufigen Verfahren zur Herstellung von (aminhaltigen) Kraftstoffadditiven auf Basis von Polyolefinen ist die einfache, einstufige Darstellungsweise.

Als C₂- bis C₆-Olefin können Ethylen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, 1-Penten, 2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 1,3-Pentadien, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Methyl-1-penten, 2-Methyl-2-penten, 2-Methyl-3-penten, 2-Methyl-4-penten, 3-Methyl-1-penten, 3-Methyl-2-penten, 2-Ethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 1,3-Hexadien, 2,4-Hexadien, 1,5-Hexadien oder 1,3,5-Hexatrien verwendet werden. Es können auch Mischungen der genannten Olefine eingesetzt werden. Bevorzugt werden Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien oder Mischungen hieraus.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Kraftstoffadditive Umsetzungsprodukte, welche auf Polymerisaten von Isobuten basieren, wobei bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% des Isobutens durch andere C₂- bis C₆-Olefine, insbesondere durch Propen, 1-Buten, 2-Buten oder 1,3-Butadien oder einer Mischung hieraus, als Comonomere ersetzt sein können.

Die Polymerisation der genannten C₂- bis C₆-Olefine erfolgt in der Regel nach üblichen Methoden. Die Polymerisate weisen aufgrund von Kettenabbruchreaktionen endständige (α -ständige), β -ständige und innerständige Doppelbindungen auf, wobei die β -ständigen und insbesondere die endständigen Doppelbindungen die Reaktionszentren für die Umsetzung mit den Stickoxiden darstellen.

Der mittlere Polymerisationsgrad P liegt bei 5 bis 100, vorzugsweise 8 bis 80, insbesondere 10 bis 60, vor allem 15 bis 40. Wie stets bei derartigen Polymerisationen erhält man Polymere mit einem bestimmten Polymerisationsgradspektrum. Die Streuung ist jedoch im Hinblick auf die Eigenschaften der Umsetzungsprodukte mit Stickoxiden bzw. Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen ohne erkennbaren Einfluß, so daß es nur auf den mittleren Polymerisationsgrad P ankommt, der beispielsweise durch Viskositätsmessungen auch während der Polymerisation laufend ermittelt und gesteuert werden kann.

In Korrelation mit dem mittleren Polymerisationsgrad P weisen die beschriebenen Polyolefine Kohlenstoffzahlen von 10 bis ca. 600, vorzugsweise 24 bis ca. 320, insbesondere 40 bis ca. 240, und mittlere Molekulargewichte (zahlengemittelt) von 140 bis 8400, vorzugsweise 330 bis 4500, insbesondere 560 bis 3400, auf.

Für die Umsetzung zu den beschriebenen Produkten kommen als Stickoxide vor allem Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂), Distickstofftrioxid (N₂O₃), Distickstofftetraoxid (N₂O₄), Gemische dieser Stickoxide untereinander sowie Gemische dieser Stickoxide mit Sauerstoff, insbesondere NO mit Sauerstoff und NO₂ mit Sauerstoff, in Betracht. Bei Mitverwendung von Sauerstoff macht dieser im Gemisch mit den Stickoxiden 1 bis 70 Vol.-%, insbesondere 5 bis 50 Vol.-% aus. Das Stickoxid-Sauerstoff-Gemisch kann auch noch Inertgase,

z. B. Stickstoff, enthalten; dies tritt beispielsweise auf, wenn man Stickoxid-Luft-Gemische verwendet.

Die Umsetzung zu den beschriebenen Produkten kann drucklos oder unter Druck, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Um einen quantitativen Umsatz zu erzielen, werden die Stickoxide im Molverhältnis Polyolefine zu Stickoxid von 1 : 2 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 2,2 bis 1 : 3,3 zugegeben. Ein größerer Überschuß schadet nicht.

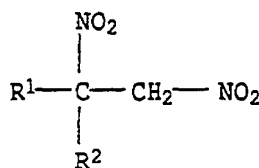
Die Temperatur ist unkritisch. Sie kann im Bereich von 300 bis 150° C variiert werden. Bevorzugt arbeitet man bei -10° bis 100° C, insbesondere bei 25° C bis 80° C.

Die Umsetzung wird in vorteilhafter Weise in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Dafür eignen sich beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Isooctan oder ein n-Alkan-Gemisch (z. B. C₁₀-C₁₃), chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder tert.-Butylmethylether, Ester wie Essigsäureethylester oder Benzoesäuremethylester, Amide wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon sowie Säuren wie Essigsäure. Da die Reaktionsprodukte als Kraftstoffadditive Verwendung finden sollen, arbeitet man zweckmäßigerweise im gleichen Lösungsmittel, in dem es auch dem Kraftstoff zugesetzt wird. Im allgemeinen betragen die Lösungsmittelmengen 50 bis 90 Gew.-% des Gesamtansatzes. Es kann aber auch ohne Lösungsmittel gearbeitet werden.

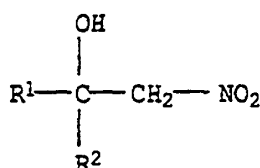
Der Zusatz einer geringen Menge Wasser (etwa 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Polyolefin), um eventuell gebildeten Nitritester zu hydrolysieren, schadet nicht.

Die Aufarbeitung eines Reaktionsansatzes geschieht meist in der Weise, daß entweder kurz im Vakuum auf 40 bis 50° C erhitzt oder mit Wasser gerührt und anschließend eine Phasentrennung vorgenommen wird. Beide Maßnahmen haben das Ziel, Reste von Stickoxiden aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

In der Regel fällt das beschriebene Umsetzungsprodukt, insbesondere wenn NO₂ als Stickoxid eingesetzt oder mitverwendet wurde, in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane an, wobei diese Mischung als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II



(I)



(II)

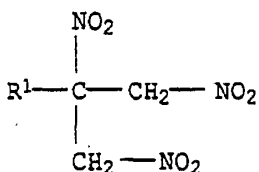
in denen

R¹ einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600, vorzugsweise 22 bis 320, insbesondere 38 bis 240 C-Atomen bezeichnet und

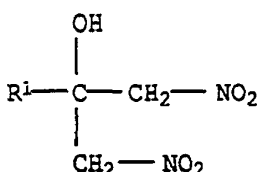
R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl steht, enthält.

Der Rest R¹ entspricht den oben genannten Strukturen für eingesetzten C₂- bis C₆-Olefin-Polymerisate. R² steht vorzugsweise für Wasserstoff, Ethyl und insbesondere Methyl.

Als weitere Komponenten werden hierbei (für den Fall R² = Methyl) oft Verbindungen der allgemeinen Formeln III und IV gefunden:

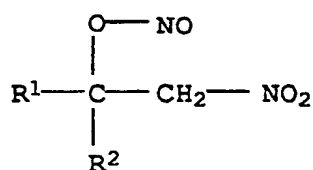


(III)

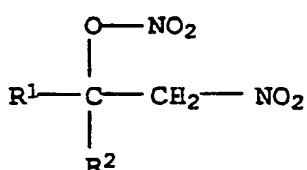


(IV)

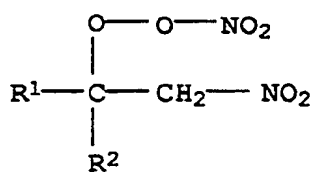
Als Nebenprodukte lassen sich in einigen Fällen — je nach eingesetzten Stickoxiden oder Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen — die folgenden Verbindungen V bis VIII nachweisen:



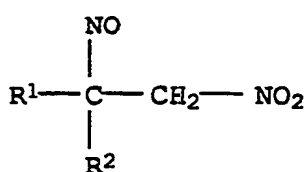
(V)



(VI)



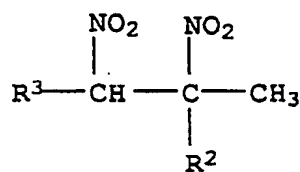
(VII)



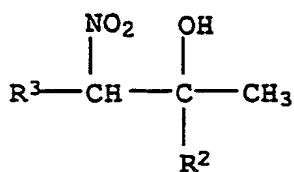
(VIII)

Die Verbindungen I bis IV bilden in der Regel die wesentlichen Komponenten des beschriebenen Umsetzungsproduktes. Die Verbindung I und II machen meist einen Anteil von 25 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 85 Gew.-% des beschriebenen Umsetzungsproduktes aus.

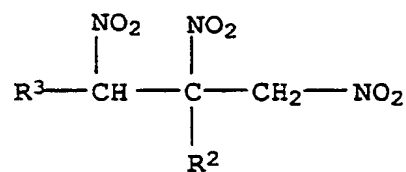
Als weitere Strukturen können die zu den Verbindungen I bis VIII analogen Strukturen IX bis XVI, welche auf Polyolefinen mit β -ständiger Doppelbindung basieren, auftreten:



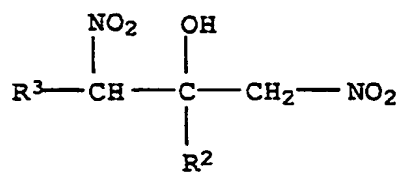
(IX)



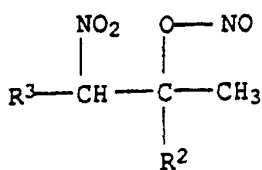
(X)



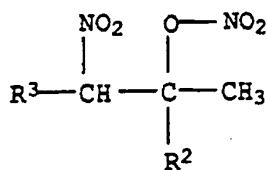
(XI)



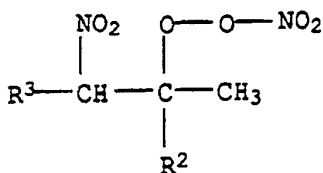
(XII)



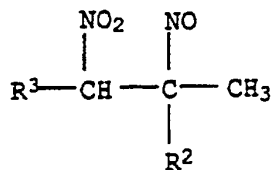
(XIII)



(XIV)

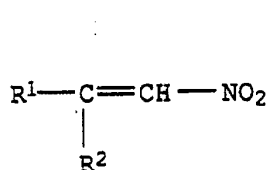


(XV)

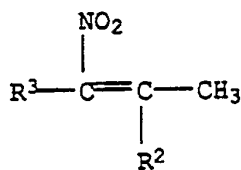


(XVI)

Dabei stellt der Rest R^3 einen um ein Kohlenstoffatom oder eine CH_2 -Gruppe verkürzten Rest R^1 dar.
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von Umsetzungsprodukten aus den beschriebenen Polyolefinen und Stickoxiden und Sauerstoff, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden sind.
Als Strukturen für solche Folgeprodukte kommen insbesondere die Verbindungen XVII und XVIII



(XVII)



(XVIII)

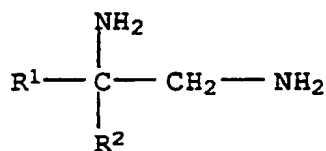
in Betracht, wobei XVII ursprünglich aus einem Polyolefin mit endständiger Doppelbindung und XVIII ursprünglich aus einem Polyolefin mit β -ständiger Doppelbindung entstanden ist. Auch die Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen II, IV, X und XII können Nebenprodukte solcher nachgeschobenen Eliminierungsreaktionen sein. In der Regel liegt als Produkt der Eliminierungsreaktion eine Mischung verschiedener Species vor, in der XVII und/oder XVIII oft die Hauptkomponenten bilden.

Derartige Eliminierungsreaktionen werden unter den hierfür üblichen Bedingungen durchgeführt. Als Basen setzt man beispielsweise Alkalimetallhydroxide wie NaOH oder KOH, Alkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumisopropylat oder Kalium-tert.-butylat oder insbesondere Alkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat ein.

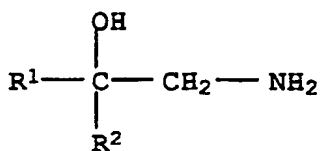
Die so erhaltenen Nitrogruppen enthaltenden Alkene eignen sich als Zwischenprodukte zur Herstellung entsprechender als Kraft- und Schmierstoffadditive wirksamer Polyisobutenamine oder sind selbst als Kraft- und auch als Schmierstoffadditive wirksam.

Die beschriebenen Umsetzungsprodukte aus Polyolefinen und Stickoxiden oder Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen werden aufgrund ihrer Eigenschaften als Detergenzien und Dispergatoren in Kraftstoffen, insbesondere in Kraftstoffen von Ottomotoren, eingesetzt.

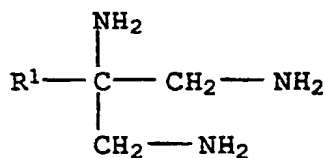
Werden die beschriebenen Umsetzungsprodukte, die Nitroalkane darstellen, nach üblichen Methoden zu den entsprechenden Aminoalkanen hydriert, erhält man ebenfalls als Kraft- und Schmierstoffadditive wirksame Verbindungen. Derartige Aminoalkane weisen hauptsächlich die folgende Strukturen XIX bis XXVI auf.



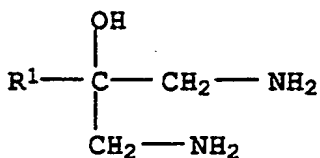
(XIX)



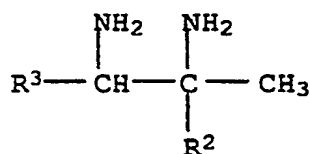
(XX)



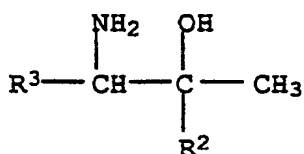
(XXI)



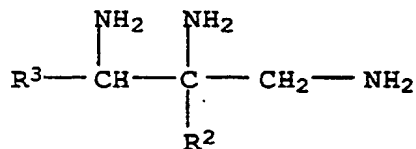
(XXII)



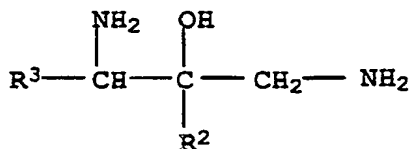
(XXIII)



(XXIV)

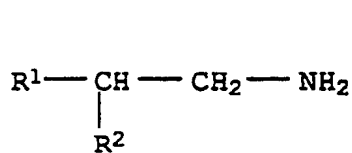


(XXV)

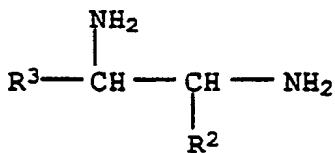


(XXVI)

Auch aus den Folgeprodukten XVII und XVIII lassen sich entsprechende Aminoalkane der Struktur XXVII und XXVIII herstellen:

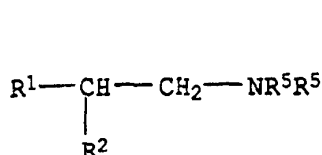


(XXVII)

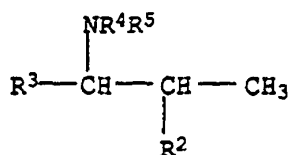


(XXVIII)

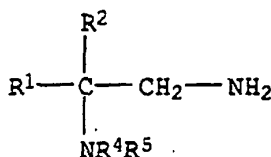
Durch geeignete Funktionalisierung der Doppelbindung in XVII bzw. XVIII wie Addition von Aminen HNR^4R^5 oder Alkoholen R^4-OH oder Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen HNR^4R^5 an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung sind auch die folgenden Strukturen XXIX bis XXXIV zugänglich:



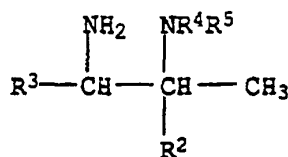
(XXIX)



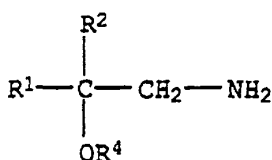
(XXIX)



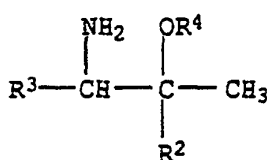
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)

R⁴ und R⁵ bezeichnen hierbei organische Reste allgemein, wobei R⁵ auch für Wasserstoff stehen kann, insbesondere sind hier C₁- bis C₃₀-Alkylreste, C₂- bis C₃₀-Alkenylreste, C₅- bis C₈-Cycloalkylreste, C₇-C₁₈-Arylreste und gegebenenfalls substituierte C₆- bis C₁₄-Arylreste gemeint.

Man gibt die beschriebenen Umsetzungsprodukte den Kraftstoffen bevorzugt in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, insbesondere 50 bis 1000 ppm zu.

Sollen in erster Linie die dispergierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Stoffe genutzt werden, so kann man sie auch mit herkömmlichen Detergenzien als zusätzlichen Additiven kombinieren.

Als Detergens-Komponente in der Mischung mit den erfindungsgemäßen Stoffen als Dispergatoren kann prinzipiell jedes bekannte der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z. B. bei J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1978, S. 223f., oder bei K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons, 1989, S. 23ff., beschrieben sind.

Vorzugsweise verwendet man N-haltige Detergenzien, z. B. Verbindungen, die eine Amin- oder Amid-Gruppe enthalten. Insbesondere geeignet sind Polyisobutylamine gemäß EP-A 0 244 616, Ethylendiamintetraessigsäureamide und/oder -imide gemäß EP-A 0 188 786 oder Polyetheramine gemäß EP-A 0 356 725, wobei auf die Definitionen in diesen Literaturstellen Bezug genommen wird.

Soll in erster Linie die Detergens-Wirkung der beschriebenen Umsetzungsprodukte genutzt werden, so können diese Stoffe auch mit Trägerölen kombiniert werden. Derartige Trägeröle sind bekannt, insbesondere eignen sich Trägeröle auf Polyglykolbasis, z. B. entsprechende Ether und/oder Ester, wie sie in der US-A 5 004 478 oder der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Auch Polyoxyalkylenmonoole mit Kohlenwasserstoffendgruppen (US-A 4 877 416) oder Trägeröle, wie sie in der DE-A 41 42 241 offenbart sind, können eingesetzt werden.

Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und insbesondere unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z. B. Methyl-tert.-butylether, enthalten. Neben den beschriebenen Umsetzungsprodukten enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder weitere Detergenzien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Die Prüfung der Produkte auf Eignung als Kraftstoffadditive erfolgte mittels Motorentests; in Prüfstandsversuchen gemäß CEC-F-04-A-87 wurde die keep-clean-Wirkung bei Einlaßventilen (1,2 l-Opel-Kadett-Motor) getestet.

Herstellungsbeispiele

Sämtliche Prozentangaben in den Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

In einem Rührkolben wurden 254 g Oligopropen mit einem mittleren Molgewicht von 1168 ($P = 28$) und einer Bromzahl von 12,6 und 300 g tert.-Butyl-methyl-ether unter Rühren bei 40°C innerhalb 2 h mit 25 g (0,54 Mol) Stickstoffdioxid behandelt. Nach dem Strippen des überschüssigen Stickstoffdioxids mit Stickstoff wurde das Reaktionsgemisch mit 100 g Wasser versetzt und 2 h bei 50–60°C gerührt. Die Phasentrennung ergab 505 g einer organischen Schicht, aus der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 278 g Produkt erhalten wurde.

Die Elementaranalyse ergab:

80,2% C; 13,4% H; 4,5% O; 1,6% N.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte als Hauptkomponenten die Verbindungen 1,2-Dinitro-oligo-propan und 1-Nitro-2-hydroxy-oligo-propan im Gew.-Verhältnis 52 : 48.

Beispiel 2

In einem Rührkolben wurden 720 g Polyisobuten mit einem hohen Anteil an β -ständigen und einem geringen Anteil an endständigen Doppelbindungen (Indopol®H 100; mittleres Molgewicht 930, $P = 17$; Bromzahl 22,4) und 820 g Mihagol®M (n-Paraffin-Gemisch, C_{10} – C_{13}) gerührt und bei 40°C innerhalb 4 h mit 115 g (2,5 Mol) Stickstoffdioxid behandelt. Nach dem Strippen des überschüssigen Stickstoffdioxids mit Stickstoff wurde das Reaktionsprodukt mit 350 g Wasser versetzt und 3 h bei 60°C gerührt. Nach der Phasentrennung wurde nochmals mit Wasser gerührt und anschließend die organische Phase im Vakuum kurz andestilliert. Man erhielt 1570 g Produkt als klare Lösung. Mittels präparativer Chromatographie wurde ein Umsatz des eingesetzten Polyisobutens von 94% ermittelt.

Die Elementaranalyse zeigte folgendes Ergebnis:

81% C; 14,1% H; 3,0% O; 1,2% N.

Wurde die Reaktion in tert.-Butyl-methyl-ether ausgeführt und nach der Aufarbeitung das Lösungsmittel abdestilliert, dann zeigte das lösungsmittelfreie Produkt folgende Analyse:

80,0% C; 13,4% H; 4,7% O; 2% N.

Beispiel 3

In einem Rührkolben wurden 500 g Copolymer aus 70% Isobuten und 30% 1,3-Butadien (mittleres Molgewicht 700, Bromzahl 60) und 890 g tert.-Butyl-methyl-ether gerührt und bei 30 bis 48°C innerhalb 2,5 h mit 240 g (5,2 Mol) Stickstoffdioxid behandelt. Nach dem Strippen des überschüssigen Stickstoffdioxids mit Stickstoff wurde die Reaktionsproduktlösung mit 700 g Wasser versetzt und 3 h bei 55°C gerührt. Die Phasentrennung ergab 1449 g einer organischen Schicht, aus der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 645 g Produkt erhalten wurde. Die Elementaranalyse ergab:

69,5% C; 10,5% H; 14,4% O; 5,4% N.

Anwendungsbeispiele

Keep-clean-test bei Einlaßventilen

Die Motorversuche wurden mit einem Opel-Kadett 1,2 l-Motor (nach CEC F-04-A-87) durchgeführt. Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleifrei

Bei- spiel Nr.	Additiv aus Bei- spiel Nr.	Dosierung [ppm]	Einlaßventilablagerungen [mg] *			
			Ventil 1	Ventil 2	Ventil 3	Ventil 4
4	1	200	50 (278)	36 (132)	38 (191)	178 (180)
5	1	400	12 (278)	13 (132)	15 (191)	23 (180)
6	2	200	4 (277)	2 (175)	3 (183)	5 (337)

*Werte ohne Additiv (Blindversuch) in Klammern

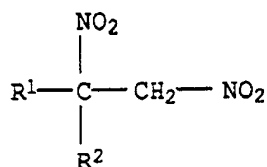
Die Ergebnisse zeigen deutlich die ventiltreinigende Wirkung der erfindungsgemäßen Additive.

Patentansprüche

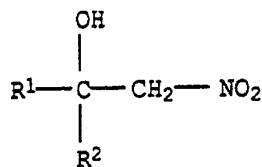
1. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C₂- bis C₆-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff als Additive für Kraftstoffe.

2. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von Isobuten, wobei bis zu 50 Gew.-% des Isobutens durch andere C₂- bis C₆-Olefine als Comonomere ersetzt sein können, mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1.

3. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C₂- bis C₆-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese Umsetzungsprodukte in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane vorliegen und diese Mischung als Hauptkomponenten die Verbindung der allgemeinen Formel I und II



(I)



(II)

in denen

R¹ einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600 C-Atomen bezeichnet und

R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl steht,

enthält.

4. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C₂- bis C₆-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese Umsetzungsprodukte im Anschluß an ihre Bildung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden sind.

5. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend wirksame Mengen von Umsetzungsprodukten aus Polymerisaten von C₂- bis C₆-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

- Leerseite -